

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Jiro YOSHINARI

Application No.: 10/785,016

Filed: February 25, 2004

Docket No.: 118792

For: RECORDING MATERIAL FOR HOLOGRAMS, MANUFACTURING METHOD
THEREOF, RECORDING MEDIUM FOR HOLOGRAMS, HOLOGRAM RECORDING
METHOD AND HOLOGRAM REPRODUCTION METHOD

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

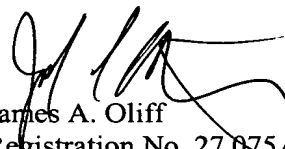
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-054990 filed on February 28, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James A. Oliff
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong
Registration No. 36,430

JAO:JSA/mlo

Date: April 2, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>
--

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月28日
Date of Application:

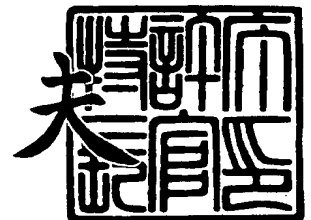
出願番号 特願2003-054990
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-054990]

出願人 TDK株式会社
Applicant(s):

2004年 2月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3008723

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P04854

【提出日】 平成15年 2月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

 【氏名】 吉成 次郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000003067

 【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088155

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092657

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108213

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 阿部 豊隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 014708

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ホログラム用記録材料、その製造方法、ホログラム用記録媒体、ホログラム記録方法及びホログラム再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 孔中に酸素付与性物質を備えた金属酸化物多孔体からなることを特徴とするホログラム用記録材料。

【請求項 2】 孔中に酸素付与性物質を備えた金属酸化物多孔体からなるホログラム用記録材料であって、

前記金属酸化物多孔体は、信号光及び参照光からなる記録光の照射により生じた前記酸素付与性物質由来の酸素で酸素含有量が増加することを特徴とするホログラム用記録材料。

【請求項 3】 前記金属酸化物多孔体は、前記酸素付与性物質と接触する表面の少なくとも一部が、酸素含有量が増加し得る前記金属酸化物及び／又は該金属酸化物を構成する金属の単体、となっていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のホログラム用記録材料。

【請求項 4】 前記酸素付与性物質が水であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のホログラム用記録材料。

【請求項 5】 前記金属酸化物多孔体を構成する金属元素が、B、Mg、Al、Ca、Ti、Cr、Zn、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ce、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群より選ばれる少なくとも 1 つの金属元素であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のホログラム用記録材料。

【請求項 6】 前記金属元素がTeであることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のホログラム用記録材料。

【請求項 7】 前記記録光の未照射の状態で、再生光で検出可能な、前記酸素含有量の増加が生じないことを特徴とする請求項 2 ～ 6 のいずれか一項に記載のホログラム用記録材料。

【請求項 8】 前記金属酸化物多孔体は、前記記録光を透過可能な金属酸化物多孔体であることを特徴とする請求項 2 ～ 7 のいずれか一項に記載のホログラ

ム用記録材料。

【請求項 9】 孔中に酸素付与性物質を備えた金属酸化物多孔体からなるホログラム用記録材料の製造方法であって、

金属酸化物の前駆物質から金属酸化物多孔体を形成する工程と、

前記金属酸化物多孔体の孔中に酸素付与性物質を供給する工程と、
を備えることを特徴とするホログラム用記録材料の製造方法。

【請求項 10】 前記酸素付与性物質が水であることを特徴とする請求項 9 記載のホログラム用記録材料の製造方法。

【請求項 11】 前記前駆物質が金属アルコキシドであることを特徴とする請求項 9 又は 10 記載のホログラム用記録材料の製造方法。

【請求項 12】 前記前駆物質がテルリウムアルコキシドであることを特徴とする請求項 9～11 のいずれか一項に記載のホログラム用記録材料の製造方法。

【請求項 13】 請求項 9～12 のいずれか一項に記載の製造方法により得ることのできるホログラム用記録材料。

【請求項 14】 基材と、該基材上に形成された記録層とを少なくとも備えるホログラム用記録媒体であって、

前記記録層が、請求項 1～8、13 のいずれか一項に記載のホログラム用記録材料からなるものであることを特徴とするホログラム用記録媒体。

【請求項 15】 請求項 14 記載のホログラム用記録媒体の記録層に信号光及び参照光からなる記録光を照射することにより、前記記録層において、前記記録光の照射により生じた前記酸素付与性物質由来の酸素で前記金属酸化物多孔体の酸素含有量を増加させる記録工程を備えることを特徴とするホログラム記録方法。

【請求項 16】 前記記録層に対する前記記録光の照射角度を変化させて、それぞれの前記照射角度で前記記録層の深さ方向に前記金属酸化物多孔体の前記酸素含有量を増加させることを特徴とする請求項 15 記載のホログラム記録方法。

【請求項 17】 請求項 15 又は 16 記載のホログラム記録方法により得る

ことのできるホログラム記録媒体に、再生光を照射する再生工程を備えることを特徴とするホログラム再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホログラム用記録材料、その製造方法、ホログラム用記録媒体、ホログラム記録方法及びホログラム再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

コンピュータ等において用いられる記録媒体としては、記録層へのレーザ照射による形状変化、磁区変化、相変化等により情報を記録する光記録媒体が一般的であり、CDやDVDとして広く普及している。このような光記録媒体としては、有機色素等を用いた追記型記録媒体、希土類-遷移金属アモルファス磁性膜を用いた光磁気記録媒体、カルコゲナイド膜を用いた相変化型光記録媒体等が実用化されている。そして、これらの光記録媒体においては、照射したレーザの光エネルギーが熱に変換されることによって上述のような変化が生じている。

【0003】

近年の高度情報化に伴って、記録媒体には更なる大容量化が求められているが、上述の光記録材料には以下に示すような限界があった。すなわち、従来の光記録材料においては、レーザをレンズで絞った焦点において記録を行っている。通常は、その焦点のスポット径は、照射する光の波長の $1/2$ よりも小さくすることができないため、所定の面積中に記録できる情報量（記録密度）には限界があり、これに伴って記録媒体全体の大容量化にも限界があった。

【0004】

そこで、近年では、従来の光記録媒体を超える大容量化が達成し得る記録媒体として、ホログラフィを利用した記録媒体が注目されている。ホログラフィとは、イメージ情報をもった光（物体光）と光源から照射されたままの光（参照光）をそれぞれ異なる角度から照射して記録媒体における記録材料の内部で重ね合わせ、これにより生じた干渉による干渉縞を記録材料に記録し、この記録材料に参

照光と同一の光（再生光）を照射し、干渉縞による再生光の回折によって物体光と同様の光を生じさせてイメージ情報を再生する記録・再生の方法をいう。そして、ホログラフィにより干渉縞として記録されたものをホログラムといい、これには物体光の振幅と位相に関する情報が含まれている。

【0005】

このような記録原理を応用して、データを記録材料にホログラム記録することにより、コンピュータ等のデータ記録に適した光記録材料を提供する試みがなされている。この場合、情報を持った光をデジタル化し、これを空間光変調器により変調して、この変調された光（信号光）を参照光と干渉させて生じる干渉縞をホログラムに記録する。信号光は、参照光と同一の光（再生光）を照射することにより再生され、これをデコードすることによりもとの情報に戻すことができる。

【0006】

このようなホログラムは、非常に狭い回折角度依存性を有しており、参照光の角度をわずかにずらすだけで情報光が再生されなくなる。しかし、これは反対に言えば、記録時において参照光の角度をわずかにずらすことによって同一体積中に複数のホログラムを記録できること、すなわち多重記録が可能であることを意味し、これによりホログラムによる記録の大容量化が期待できる。かかる多重記録の方式としては、参照光の入射角度を変える角度多重方式や、参照光を球面波とし記録媒体を移動させる球面シフト多重方式等が知られている。

【0007】

このようなホログラムに用いられる記録材料としては、銀塩乳剤、重クロム酸ゼラチン、フォトポリマー、電気光学結晶、フォトレジスト、サーモプラスチック、フォトクロミック等が代表的なものとして知られている（例えば、非特許文献1参照。）。

【0008】

記録媒体として利用するためには、光の照射の後に別途現像等の処理を行う必要がなく、照射後すぐに再生可能な状態となる記録材料が、製造上または解像力の低下を防ぐ観点から好ましい。しかし、上述した記録材料のなかでは銀塩乳剤

、重クロム酸ゼラチン、フォトレジスト及びサーモプラスチックは、光の照射後の現像処理が必要である。

【0009】

また、記録媒体としては、再生時にデータの劣化が生じないことが必要とされる。上述した記録材料のなかで、電気光学結晶及びフォトクロミックは、一度ホログラムを記録した後、同一箇所に記録時よりも強い光の照射又は加熱を行うことにより記録を消去することが可能であり、繰り返しの使用が可能である点で利便性の高い材料と言える。しかしこのことは、再生光の照射によっても記録の消去が起り得ることを示しており、実際、再生を複数回繰り返すことにより徐々にデータが劣化してしまうことが知られている。

【0010】

最近では、上記の要求を満たすホログラム用記録材料として、自己現像性の光重合性フォトポリマーが注目を集めている。フォトポリマーは通常、光重合性モノマー及びバインダーポリマーの混合物に、光開始剤、増感剤等を加えた組成物から構成される。光重合性フォトポリマーにおいては、まず、光の照射により照射部に光重合反応が生じ、これにより組成物中にモノマーの濃度勾配が生じて、モノマーが組成物内を移動する。そして、最終的には光照射部と未照射部との構造が異なるポリマーが得られ、この構造の相違に基づく屈折率の差によりホログラムの記録を行う。このような光重合性フォトポリマーは、光の照射のみで屈折率の変化を生じることから現像等の処理は必要なく、また、いったん全体が重合した後は、光を照射してもその状態がほとんど変化しないため、再生光に対しても安定となる。

【0011】

しかし、上記光重合性フォトポリマーは、光重合の際に体積収縮を生じる傾向があり、これによって記録の歪みが生じてしまう場合があった。そこで、かかる体積収縮を低減する方法が様々に検討されており、その一例としては、カチオン系のモノマーを使用した開環重合反応を利用した記録方法が知られている（例えば、非特許文献2参照。）。

【0012】

【非特許文献 1】

谷川英夫、市橋太一、日本写真学会誌、1997年、第60巻、p.
293-301

【非特許文献 2】

D. A. Waldman, H.-Y. S. Li, E. A. Cetin, SPIE, 1998, 3291, 89

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

ホログラム用の記録材料として実用化するためには、上述の特性に加えて、回折効率が高いという特性、すなわち、照射した再生光のうちの再生像（情報）を再生するために有効に利用されている光の割合が大きいという特性を有することが必要とされる。回折効率が高いということは、明るい再生像が得られるということであり、つまり、記録されている情報を再現性よく読み出すことが可能になる。

【0014】

上述の光重合性フォトポリマーは、光重合により生じたポリマー中の構造の相違に基づく屈折率の変化によってホログラムの記録を行っているが、この場合に生じる光照射部と未照射部の屈折率差が十分に大きくならないため、実用に供し得る程度の回折効率を得ることが困難であった。

【0015】

また、本発明者らが検討を行ったところ、熱によってもホログラム用記録材料の体積の膨張又は収縮が生じ、これに起因して回折効率の低下が生じてしまうことが判明した。特に上述の光重合性フォトポリマーは有機材料からなるものであるため、熱による体積変化が顕著である。このため、光重合性フォトポリマーは、光重合時以外に、再生光の照射による熱や環境温度の変化等によっても体積が変化し、これに起因して回折効率が低下してしまう場合があった。従って、かかる光重合性フォトポリマーを用いたホログラム用記録材料は、繰り返しの再生や記録済媒体の長期保存等による記録データの経時的な劣化が避け難いものであった。

【0016】

図 4 は、光重合性フォトポリマーを記録材料として用い、透過型角度多重方式又は反射型球面シフト多重方式により多重記録を行った場合の、ホログラム用記録材料の体積の収縮率に対する回折効率の変化（収縮率－回折効率曲線）を示す図である。図 4 においては、L 1、L 2 が反射型球面シフト多重方式において厚さが $1\,000\,\mu\text{m}$ 及び $200\,\mu\text{m}$ の記録材料を用いた場合の曲線を、L 3、L 4 が透過型角度多重方式において厚さが $1\,000\,\mu\text{m}$ 及び $200\,\mu\text{m}$ の記録材料を用いた場合の曲線をそれぞれ示している。図示されるように、記録材料の収縮に伴って回折効率が低下しており、特に反射型球面シフト多重方式においてその傾向が顕著であることが確認された。

【0 0 1 7】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、大容量記録が可能であり且つ記録されたデータの経時的な劣化を低減できるホログラム用記録材料及びその製造方法、ホログラム用記録媒体、ホログラム記録方法、並びにホログラム再生方法を提供することを目的とする。

【0 0 1 8】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のホログラム用記録材料は、孔中に酸素付与性物質を備えた金属酸化物多孔体からなることを特徴とする。かかる記録材料では、記録光の照射部位において酸素付与性物質と金属酸化物多孔体との作用により金属酸化物多孔体の酸素含有量が増加し、これによって金属酸化物多孔体の屈折率が変化すると考えられる。

【0 0 1 9】

すなわち、本発明のホログラム用記録材料は、上記金属酸化物多孔体が、信号光及び参照光からなる記録光の照射により生じた酸素付与性物質由来の酸素で酸素含有量が増加することを特徴とするものである。このようなホログラム用記録材料によれば、光を照射するのみで記録を行うことが可能であるため現像等の操作は必要ない。また、本発明のホログラム用記録材料は、主として無機物質である金属酸化物から構成されるものであり、再生光の照射による加熱や周囲の温度変化による体積の膨張や収縮が極めて少ない。さらに、いったん酸素が供与され

た金属酸化物多孔体は更に光を照射してもそれ以上の酸素含有量の増加を生じ難く、再生光を繰り返し照射した場合でも、データ等の劣化を生じることが少ない。

【0020】

上記金属酸化物多孔体は、酸素付与性物質と接触する表面の少なくとも一部が、酸素含有量が増加し得る金属酸化物及び／又は金属酸化物を構成する金属の単体（当該金属酸化物又は金属の単体となっている部位を、以下「酸素欠損部」という。）、となっていることが好ましい。酸素欠損部がこのように存在している場合、孔中に存在する酸素付与性物質と当該酸素欠損部とが接触し易く、酸素付与性物質に由来する酸素と酸素欠損部との反応が容易に生じるようになる。そして、酸素が結合した酸素欠損部は、金属酸化物多孔体を構成している金属酸化物と同様の化学組成を有するようになる。従って、光の照射部位においては、周囲の金属酸化物多孔体よりも酸素含有量が多くなり、これに起因して光照射部と未照射部の屈折率差が生じるようになる。

【0021】

具体的には、前記酸素付与性物質は水であることが好ましい。また、金属酸化物多孔体を構成する金属元素はB、Mg、Al、Ca、Ti、Cr、Zn、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ce、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群より選ばれる少なくとも1つの金属元素であることが好ましく、特にTeが好ましい。

【0022】

さらにまた、このようなホログラム用記録材料は、記録光の未照射の状態においては、再生光で検出可能な程には酸素含有量の増加が生じないことが好ましい。つまり、記録光を照射していない状態において、酸素含有量の増加に起因する屈折率変化が再生に影響を与える程には生じないことが好ましい。こうすれば、記録前又は記録後のホログラム用記録材料において、例えば保管時における自然光の照射や再生時における再生光の照射等、記録光の照射以外に起因してホログラム用記録材料における酸素含有量の増加が生じることがあっても、これによる記録材料の変化は再生光によっては検出されないため、記録材料の記録前又は記

録後の劣化は実質的に生じていないのと等しくなる。

【0023】

そして、金属酸化物多孔体は記録光を透過可能な金属酸化物多孔体であると特に好ましい。ここで、記録光に対する透過率は20%以上がよく、50%以上がさらに好ましい。金属酸化物多孔体がこのような多孔体であれば、同一のホログラム用記録材料に対して照射位置を変えて記録光の照射を行った場合、具体的には、例えば照射位置を深さ方向に変化させた場合であっても、同一の材料中に複数の記録を行うことが可能となる。

【0024】

さらに、本発明によるホログラム用記録材料の製造方法は、本発明のホログラム用記録材料を良好に製造するための方法であって、金属酸化物の前駆物質から金属酸化物多孔体を形成する工程と、金属酸化物多孔体の孔中に酸素付与性物質を供給する工程と、を備えることを特徴とする。かかる製造方法において用いる酸素付与性物質としては水が好ましい。また、金属酸化物の前駆物質は金属アルコキシドが好ましく、テルリウムアルコキシドが特に好ましい。

【0025】

本発明によるホログラム用記録媒体は、基材と、この基材上に形成された記録層とを少なくとも備えるホログラム用記録媒体であって、記録層が、上記本発明のホログラム用記録材料からなるものである。記録層の材料として上記本発明のホログラム用記録材料を用いていることから、得られる記録媒体は、記録及び再生を簡便に行うことが可能であり、また保管時の安定性に優れるといった特性を有するようになる。

【0026】

さらに本発明は、上記本発明のホログラム用記録媒体に情報を記録するホログラム記録方法を提供する。かかる方法は、上記本発明のホログラム用記録媒体の記録層に、信号光及び参照光からなる記録光を照射することにより、この記録層において記録光の照射により生じた酸素付与性物質由来の酸素で金属酸化物多孔体の酸素含有量を増加させる記録工程を少なくとも備えている。

【0027】

また、かかるホログラム記録方法によれば、多重記録がなされた記録済媒体を得ることも可能であり、この場合は、記録層に対する記録光の照射角度を変化させて、それぞれの照射角度で記録層の深さ方向に金属酸化物多孔体の酸素含有量を増加させる。

【0028】

そして、上述の記録方法により得ることのできるホログラム記録済媒体に記録された情報は、かかるホログラム記録済媒体に再生光を照射する再生工程を備えるホログラム再生方法によって読み出すことが可能となる。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

【0030】

図1は、本発明のホログラム用記録材料の代表的な構成の要部を模式的に示す斜視図であり、図2は図1に示すホログラム用記録材料1の縦断面図である。図示されるホログラム用記録材料1は、孔4中に酸素付与性物質6を備える金属酸化物多孔体2から構成されている。

【0031】

金属酸化物多孔体2は、金属酸化物から構成され、表面及び内部に多数の細孔（孔4）が形成されているものである。図示されるように、孔4としては、それぞれ独立して形成されているものや、それぞれが連結して空洞を成したものが任意の割合で存在する。金属酸化物多孔体2を構成する金属酸化物としては、例えば、B、Mg、Al、Ca、Ti、Cr、Zn、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ce、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb又はLuの酸化物が例示できる。中でも、Ag、Hg、Te、Cu、Pb、Sb、Co、Ni、Sn又はMoの酸化物が好ましく、これらの酸化物から構成される金属酸化物多孔体は、それぞれ代表的に Ag_2O 、 Hg_2O 、 TeO_2 、 Cu_2O 、 PbO 、 Sb_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 SnO_2 又は MoO_2 で表される化学組成を有している。

【0032】

ホログラム用記録材料 1 は、少なくとも記録光に対する透明性を有していることが好ましく、特に、記録光照射後に透明性が向上するものがより好ましい。このような観点からは、Te、Sb、Sn又はMoの酸化物が好ましい。また、環境に与える毒性の低さの観点からは、Ag、Te、Cu、Ni、Sn又はMoの酸化物が好ましい。

【0033】

このように、金属酸化物多孔体 2 は、用いる金属酸化物によりその特性がそれぞれ異なるため、用途、目的等に応じてそれぞれ適宜選択することができるが、上記の観点の双方を加味した場合に好適なものは、Te、Cu、Ni、Sn又はMoの酸化物であり、Te酸化物が上記した中では最も好ましい。

【0034】

また、金属酸化物多孔体 2 は、その構造の一部が、酸素含有量が増加し得る金属酸化物及び／又はこの金属酸化物を構成する金属の単体（酸素欠損部）となっており、特に孔 4 を構成する壁面にこれを有していることが好ましい。金属酸化物多孔体 2 を構成している金属酸化物は、室温等の通常条件において安定に存在できる金属酸化物であり、その一例を示すと、Te酸化物の場合はTeO₂が該当する。そして、酸素欠損部は、安定な金属酸化物の化学組成よりも結合している酸素数が少ない金属酸化物又は金属であり、上記Te酸化物の場合は、TeO_x（ $0 \leq x < 2$ ）がこれに該当し、Teが代表的である。

【0035】

図 3 は、金属酸化物多孔体 2 の孔 4 周辺の一例を概念的に示す断面図である。図 3 においては、金属酸化物多孔体 2 はTeO₂から構成されており、また、孔 4 を構成する壁面には、TeO₂から酸素が欠損したTe金属が露出している。そして、かかるTeの露出部には、後述する酸素付与性物質 6 である水が付着している。

【0036】

なお、金属酸化物多孔体 2 における酸素欠損部は、金属酸化物多孔体 2 を製造する際に同時に形成されるものであるが、この他に、かかる酸素欠損部と同様の

化学組成を有する酸素欠損材料が別途に添加又は形成されていてもよい。具体的には、例えば金属酸化物多孔体 2 が TeO_2 から構成されている場合、酸素欠損材料として Te 金属を別途加えることができる。この場合、金属酸化物多孔体 2 中の酸素欠損部の量を任意に増加させることができ、記録光の照射による酸素増加の制御が行い易くなる。

【0037】

金属酸化物多孔体 2 の孔 4 中に備えられた酸素付与性物質 6 は、記録光の照射により金属酸化物多孔体 2 と作用して酸素を供出するものである。このような特性を有する酸素付与性物質 6 としては、水、過酸化水素水、又は、酢酸等の酸が挙げられ、水が好ましい。

【0038】

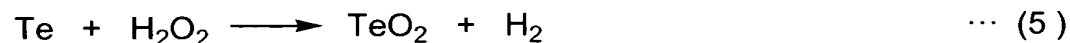
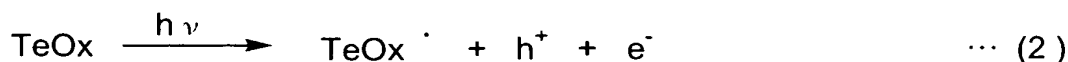
上述したような金属酸化物多孔体 2 及び酸素付与性物質 6 から構成されるホログラム用記録材料 1 は、2 つの光からなる記録光の干渉により生じる干渉縞を、その照射部において干渉縞の明暗の強度分布に対応してその特性が変化することによって記録する。この場合の変化は、記録光の照射により酸素付与性物質 6 由来の酸素で金属酸化物多孔体 2 の酸素含有量が増加することであり、酸素含有量の増加は、孔 4 を構成する壁面に露出している酸素欠損部に、酸素付与性物質 6 由来の酸素が結合することにより生じる。そして、かかる酸素含有量の増加により記録光照射部と未照射部での屈折率差が生じるようになる。このような酸素含有量の増加は干渉縞の明暗に対応してその程度が変わるため、屈折率の変化もこれに対応するようになり、これによって干渉縞の記録が可能となる。

【0039】

記録光の照射により酸素付与性物質 6 由来の酸素が生じ、これにより酸素欠損部に酸素が結合する詳細なメカニズムは未だ明らかではないが、以下の反応式 (1) ~ (5) に示される反応に従って進行するものと考えられる。なお、下記反応式は、金属酸化物が Te 酸化物、酸素付与性物質が水である場合の例を示すものである。また、以下の反応式における TeO_x は、 $0 \leq x < 2$ である Te 酸化物を意味する。

【0040】

【化 1】



【0041】

上記反応式においては、まず、金属酸化物多孔体 2 の孔 4 を構成する壁面付近で、酸素付与性物質 6 である水が H_2O 分子の状態と H^+ イオン及び OH^- イオンに解離又は分極した状態が相互に変換可能な状態で存在している（1 式）。ここで、金属酸化物多孔体 2 に光が照射されることにより、酸素欠損部である TeO_x ($0 \leq x < 2$) が励起されて電子・正孔対が生成する（2 式）。さらに、生じた正孔は OH^- イオンと反応して酸素付与性を有する H_2O_2 を生成し、生じた電子は H^+ イオンと反応して水素を生成する（3、4 式）。そして、このようにして生じた H_2O_2 により孔 4 の内壁面に露出した酸素欠損部の一例である Te 原子に酸素が供与されて TeO_2 となる（5 式）。

【0042】

このように、ホログラム用記録材料 1 においては、記録光の照射により金属酸化物多孔体 2 中の酸素欠損部が励起されて電子・正孔対が生じ、生じた正孔により酸素付与性物質から解離した陰イオンが酸化されて酸素付与能力のより高い物質を生成し、これにより酸素欠損部に酸素が結合するものと考えられる。ただし、反応機構はこれに限定されるものではない。

【0043】

ホログラム用記録材料 1 においては金属酸化物多孔体 2 の酸素含有量の増加は、記録光未照射の状態においては再生光で検出可能な程には生じないことが好ましい。具体的には、室温等の通常の状態において、酸素付与性物質 6 が酸素欠損部に直接酸素を付与する反応を生じないことが好ましい。このためには、通常の

状態において酸素欠損部に酸素を供与する能力を有しない、つまり酸素欠損部との反応の生成自由エネルギーが正となるような酸素付与性物質 6 を選択することが好ましい。

【0044】

また、記録光の照射以外の原因、例えば保管時の自然光の照射や再生時の再生光の照射等によっても、酸素付与性物質 6 由来の酸素による酸素欠損部への酸素の結合反応を生じないことが好ましい。このためには、後述するように記録光のエネルギーに対して、酸素付与前は小さいエネルギーギャップ（電子の基底エネルギー状態と励起エネルギー状態間のエネルギーギャップをいう。以下同様。）を、また酸素付与後は大きいエネルギーギャップを有する金属酸化物多孔体 2 を用いることが好ましい。

【0045】

さらに、金属酸化物多孔体 2 における孔 4 の大きさについていえば、記録及び再生に用いる光の波長よりも、孔 4 の孔径が小さいことが好ましい。このような構成とすることにより、金属酸化物多孔体 2 と酸素付与性物質 6 の界面での光散乱が生じにくくなり、これに起因する回折効率の低下を抑制することができる。孔 4 の大きさは、金属酸化物多孔体 2 を製造する場合に、公知の方法を採用して制御することが可能である。

【0046】

このような構成を有するホログラム用記録材料 1 は、以下の方法で製造することができる。まず、金属酸化物の前駆物質から金属酸化物多孔体 2 を製造する。この製造方法としては、多孔質性の金属酸化物を製造できる従来公知の方法を特に制限なく適用することができるが、本発明の金属酸化物多孔体 2 は、ゾルゲル法により形成されることが好ましい。

【0047】

ゾルゲル法により製造する場合には、まず、金属酸化物の前駆物質として金属アルコキシドを用い、これを溶媒に溶解又は分散させる。この溶液に水等の加水分解能力を有する物質及び必要に応じて酸等の触媒を添加して前駆物質の加水分解反応を生じさせる。そして、かかる加水分解反応により前駆物質が部分重合し

て部分重合体であるオリゴマーを形成して安定なゾルとなる。

【0048】

次に、得られたゾルから溶媒を除去する等により、ゾルを濃縮してゲル化させる。この場合の溶媒の除去は、常温で行ってもよく、また得られたゲルが更に結晶を生じないような温度で加熱して行ってもよいが、通常はゾルを基板上に移した後、これを大気下に放置することにより実施される。

【0049】

次いで、得られたゲルを還元性雰囲気下で加熱することにより少なくとも一部に酸素欠損部を有する金属酸化物多孔体2を形成させる。この場合の還元性雰囲気とは、金属酸化物多孔体2の酸化が生じない雰囲気をいい、具体的には、窒素雰囲気下等により実施される。このような還元性雰囲気下で加熱を行うことにより、更に酸素が結合し得るような化学組成を有する金属酸化物又は金属からなる酸素欠損部を一部に有する金属酸化物多孔体2が製造される。なお、別途に酸素欠損材料の添加を行う場合は、金属酸化物多孔体2の前駆物質を溶媒に溶解又は分散させる際に添加を行ってもよく、上記のゾルの状態又はゲルの状態において行ってもよい。

【0050】

そして、上述のようにして得られた金属酸化物多孔体2を、酸素付与性物質6の液体中に含浸させるか又は金属酸化物多孔体2に酸素付与性物質6を注入することにより、孔4中に酸素付与性物質6を供給して、ホログラム用記録材料1を得る。

【0051】

本発明によるホログラム用記録媒体は、基板と、基板上に形成された上記本発明のホログラム用記録材料からなるホログラム記録層とを少なくとも備えるものである。このような構成を有するホログラム用記録媒体は、以下のようにして製造することができる。まず、上述のホログラム用記録材料の製造方法と同様にして金属酸化物多孔体2の前駆物質の部分重合体を含むゾルを得る。

【0052】

次に、得られたゾルを基板上に塗布する。かかる塗布は、例えば上記ゾルを基

板上に滴下する方法や、スピコート等の従来公知の塗布方法により実施される。次いで、塗布されたゾルから溶媒を除去してゲルを形成する。更に、基板上に形成されたゲルを還元性雰囲気下で加熱して金属酸化物多孔体 2 を形成させる。そして、基板上に形成された金属酸化物多孔体 2 の孔 4 中に酸素付与性物質 6 を供給して、ホログラム用記録材料 1 からなる記録層を形成させホログラム用記録媒体を得る。この製造方法においては、溶媒の除去、加熱及び酸素付与性物質 6 の供給は上述のホログラム用記録材料の製造方法と同様にして実施することができる。

【 0 0 5 3 】

上述の本発明によるホログラム用記録材料又はこれを備える記録媒体は、ホログラムの記録及び再生を行うものである。かかる記録及び再生方法の一例を以下に示す。ホログラムの記録においては、まず、記録光として、情報データに応じて変調された信号光及び変調されていない参照光を、それぞれ異なる角度から本発明のホログラム用記録材料（かかるホログラム用記録材料は、基材上に層として形成されたもの、すなわちホログラム用記録媒体の記録層であってもよい。以下同様。）に照射する。ここで、信号光としては、画像データ等の情報をデジタル化したものが、液晶等の空間光変調素子にビットデータとして表示されたものの透過あるいは反射した光を用いる。また参照光としては、この信号光と干渉する位相及び波長を有する光が用いられ、信号光とは異なる角度から記録材料に照射される。

【 0 0 5 4 】

そして、記録光の照射部位において信号光及び参照光の干渉により生じる干渉縞が形成され、この干渉縞がその明暗に対応して生じるホログラム用記録材料の状態の変化として記録材料に記録されて、これによりホログラム記録済材料（又はホログラム記録済媒体）が得られる。この場合の変化とは、ホログラム用記録材料を形成する金属酸化物多孔体 2 において上述したようなメカニズムにより生じる酸素含有量の増加であり、かかる増加の程度は干渉縞による明暗に対応したものとなる。

【 0 0 5 5 】

このようにして記録された情報は、ホログラム用記録済材料における記録光を照射した位置に、参照光と同一の波長及び位相を有する再生光を参照光の照射位置と略同一の方向から照射することにより再生することができる。この場合、照射した再生光は、記録材料に記録されている干渉縞により回折して上記信号光と略同一の光を生じ、これをデコードすることによりもとの情報を読み出すことができる。

【0056】

このようなホログラム記録方法においては、多重記録を行うこともできる。多重記録の方法としては、参照光の照射角度を変える角度多重方式や、参照光として球面光を用い、ホログラム用記録材料の位置を少しずつ変える球面シフト多重方式等が挙げられる。また、ホログラム用記録材料における記録光の照射位置を変え、同一の記録材料の深さ方向に複数の記録を行うこともできる。

【0057】

上述したホログラムの記録及び再生方法においては、記録光の光子エネルギーが、変化前のホログラム用記録材料のエネルギーギャップより大きく、再生光の光子エネルギーが、変化後の前記ホログラム用記録材料のエネルギーギャップよりも小さいことが好ましい。このためには、記録光及び再生光に用いられる光の光子エネルギーに対して、変化前はこれよりエネルギーギャップが小さく、変化後にこれよりエネルギーギャップが大きくなる金属酸化物多孔体を用いることが好ましい。例えば、Nd-YAGレーザを記録光及び再生光として用いる場合には、変化前のエネルギーギャップが2.33 eV未満であり、変化後のエネルギーギャップが2.33 eV以上となるような金属酸化物を用いる。

【0058】

上述したような本発明のホログラム用記録材料1を用いる場合に生じる作用及び効果を、一部に単体のTe金属を含むTeO₂から構成される金属酸化物多孔体2を用い、酸素付与性物質6として水を用いた場合を一例として以下に説明する。まず、ホログラム用記録材料1によれば、記録光の照射部においてTeが励起され、この励起されたTeと水との作用によりTeの酸化が生じ、かかる変化によって光照射部と未照射部との屈折率差が生じるようになる。そして、生じた

屈折率差によって光の干渉縞が記録される。つまり、ホログラムは光を照射するのみで生じる屈折率差により記録されるため、別途に現像操作は必要ない。よって記録光を照射した後、すぐに再生を行うことが可能となり、ホログラムの記録及び再生を簡便に行うことができる。また、現像操作が必要な場合に生じる解像力の低下の懸念もない。

【0059】

また、ホログラム用記録材料1は、主として無機物質である金属酸化物多孔体2から構成されており、このような無機物質は熱による体積変化が極めて小さく、再生光の照射による加熱や環境温度の変化によってもホログラム用記録材料1の回折効率を低下させる程の体積変化は生じない。従って、繰り返しの再生や記録済媒体の長期保存を行った場合であっても回折効率の低下に起因する記録データの経時的な劣化を生じることが少ない。

【0060】

さらに、酸素付与性物質6である水は、通常の状態ではTeを酸化する能力を有しておらず、特定の記録光が照射された時のみ酸素の供与を行う物質として機能する。従って、記録前のホログラム用記録材料又は記録後のホログラム記録済材料の保管時には、酸素付与性物質である水は、金属酸化物多孔体2に再生に影響を与えるような変化を生じさせることがなく、ホログラム用記録材料の保存安定性は極めて優れたものとなる。

【0061】

さらにまた、TeO₂を金属酸化物多孔体2の構成成分として選択した場合には、記録光としては主としてNd-YAGレーザ（波長=532nm）が用いられる。かかる記録光の光子エネルギーは約2.33eVであり、この値はTeが酸化される前のエネルギーギャップよりも大きく、酸化された後のエネルギーギャップよりも小さい。従って、いったん記録光照射により記録を行った後、同一箇所に再生光を照射した場合はTeO₂の励起が生じることはなく、金属酸化物多孔体2の光照射部にはそれ以上の変化は生じない。よって、繰り返し再生による記録データの劣化が大幅に低減される。

【0062】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0063】**[光記録媒体サンプルの作製]**

まず、テルリウムテトライソプロポキサイド ($\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) を 0.05 mol/dm^3 となるように無水イソプロパノール ($(\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH})$) に希釈した後、テルリウムテトライソプロポキサイドの含有量が 10 質量% となるように、1, 3-プロパンジオール ($\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$) で希釈して溶液を得た。次に、得られた溶液をスライドガラス上に滴下した後、溶媒を揮発させて、テルル含有膜を得た。得られたテルル含有膜を X 線回折により分析したところ、アモルファス状のブロードピークのみが観測された。

【0064】

次いで、得られた膜を、窒素ガス雰囲気下、 300°C で熱処理を行った。熱処理後の膜を X 線回折により分析したところ、 TeO_2 及び Te に起因する結晶ピークが見られた。ここで、この膜と同様にして形成させた膜を、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、直径 $0.1 \mu\text{m}$ 程度の空孔が多数形成されていることが確認された。なお、この空孔は、 $0.1 \mu\text{m}$ オーダーで直径のばらつきが見られたが、全ての空孔の直径は $0.5 \mu\text{m}$ 以下であった。

【0065】

次に、熱処理後のテルル含有膜を水中に浸すことにより空孔中に水を含浸させた後、このテルル含有膜の表面をカバーガラスで覆い、さらにエポキシ系接着剤で周囲を封止し、ホログラム用記録媒体サンプルを得た。

【0066】**[レーザ照射による屈折率の変化及び熱膨張率の測定]**

得られたホログラム用記録媒体サンプルに、Nd-YAG レーザ (波長; 532 nm) によりスポット的に照射を行った。照射後、レーザを照射した部分は透明性が増加していることが目視により確認された。次に、この照射部を取り出し、X 線回折により分析したところ、 Te に起因する結晶ピークが消失しているこ

とが確認された。

【0067】

更に、エリプソメータ（溝尻光学工業所製、自動エリプソメータDVA-362）によりレーザ未照射部及びレーザ照射部の屈折率を測定したところ、未照射部は $n=2.0$ であり、照射部は $n=1.8$ であった。また、光記録媒体サンプルのレーザ照射後の熱膨張を、平行移動する2枚の反射鏡面の間にサンプルを挟み、レーザ光を照射して、イメージセンサ上に投影された干渉縞の移動量から算出したところ（レーザ熱膨張計による測定。測定原理：二重光路マイケルソン型干渉方式）、サンプルの厚み変化率は $1 \times 10^{-5}/\text{deg}$ 程度であった。

【0068】

このことから本発明のホログラム用記録材料は、光の照射によって照射部と未照射部とで十分に大きい屈折率差が生じ、また、光照射による熱膨張は回折効率に影響しない程度であることが確認された。

【0069】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のホログラム用記録材料を用いたホログラム用記録媒体によれば、記録後すぐに再生を行うことが可能となり、再生光の照射による加熱や環境温度の変化によっても体積変化が生じ難いため、記録されたデータの経時的な劣化が少ない。また、かかるホログラム用記録媒体によれば、多重記が可能となり記録密度が格段に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のホログラム用記録材料の代表的な構成の要部を模式的に示す斜視図である。

【図2】

図1に示すホログラム用記録材料1の縦断面図である。

【図3】

金属酸化物多孔体2の孔4周辺の一例を概念的に示す断面図である。

【図4】

ホログラム用記録材料の体積の収縮率に対する回折効率の変化を示す図である

。

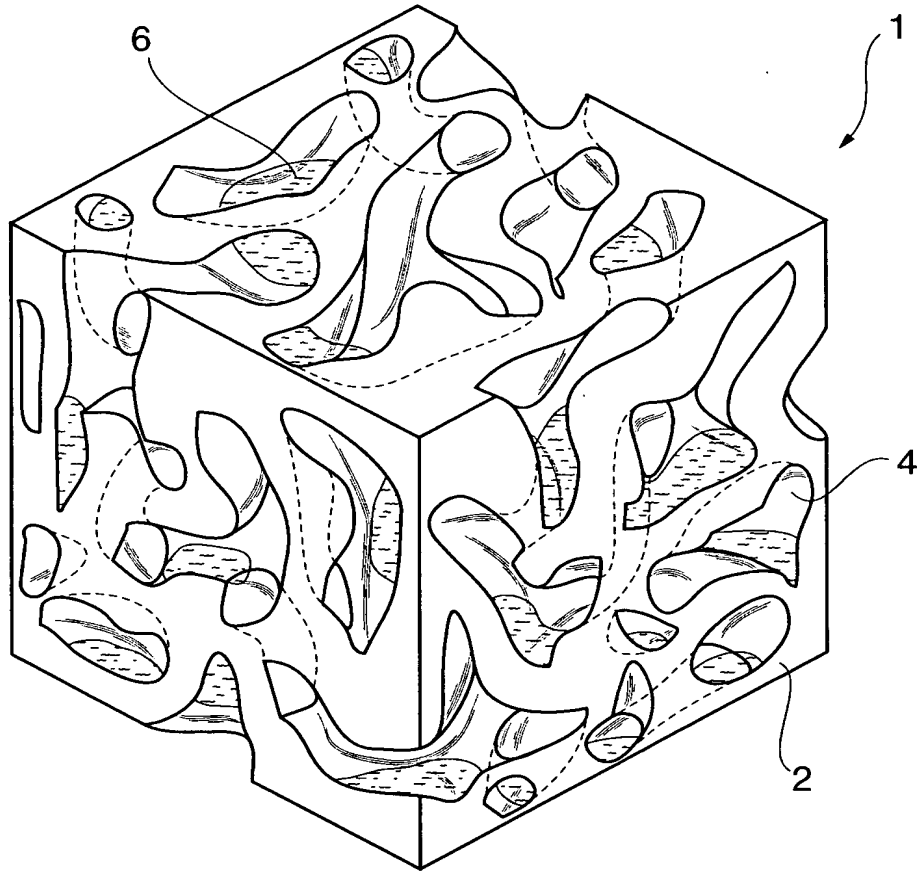
【符号の説明】

1 …ホログラム用記録材料、2 …金属酸化物多孔体、4 …孔、6 …酸素付与性物質。

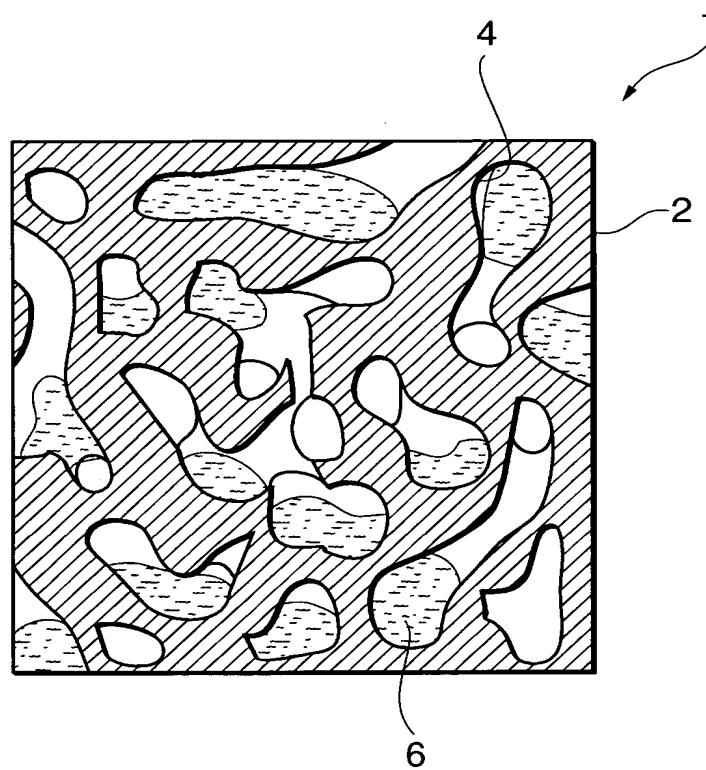
【書類名】

図面

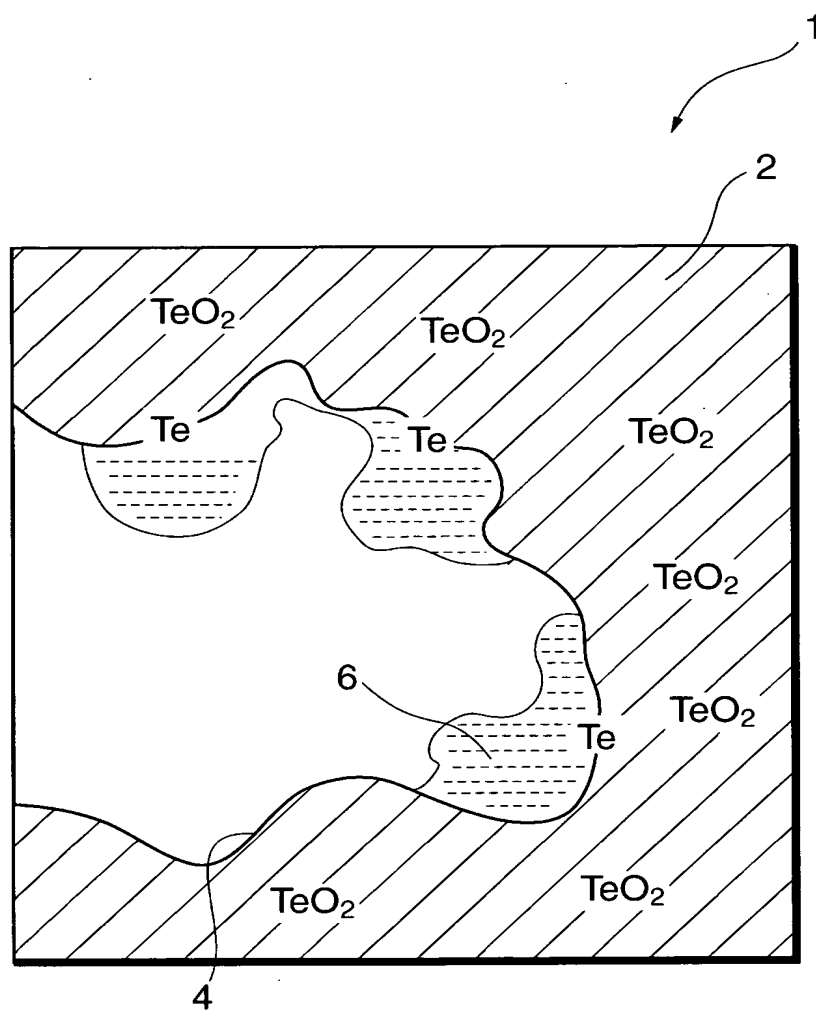
【図 1】



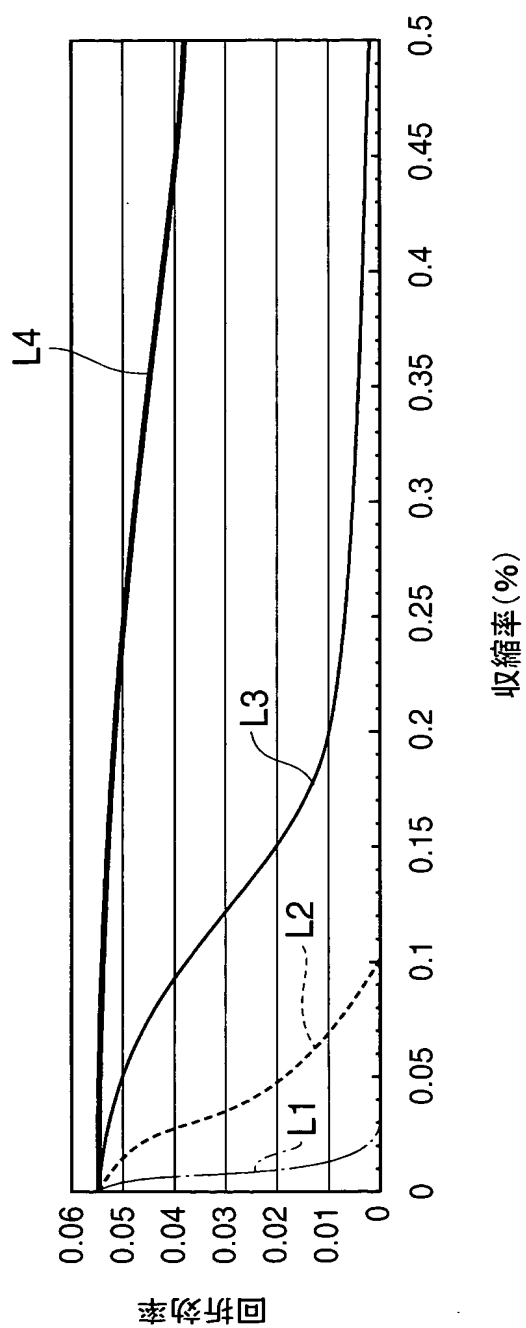
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 記録されたデータの経時的な劣化が少ないホログラム用記録材料、その製造方法、ホログラム用記録媒体、ホログラム記録方法及びホログラム再生方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のホログラム用記録材料 1 は、孔 4 中に酸素付与性物質 6 を備えた金属酸化物多孔体 2 から構成される。かかるホログラム用記録材料 1 においては、記録光を照射して生じる酸素付与性物質 6 由来の酸素によって金属酸化物多孔体 2 の酸素含有量が増加することによりホログラムの記録を行う。この場合、照射部位はそれ以上光の照射を受けても変化を生じず、また熱による体積変化が極めて少ない。このようなホログラム用記録材料 1 によれば繰り返しの再生や記録済媒体の長期保存等による記録データの経時的な劣化が低減される。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 5 4 9 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名 T D K 株式会社